

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-198305  
 (43)Date of publication of application : 17.08.1988

(51)Int.Cl.

H01F 7/02  
 C22C 38/00  
 H01F 1/04

(21)Application number : 62-030997

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.1987

(72)Inventor : MINOWA TAKEHISA

## (54) HIGH CORROSION RESISTANCE RARE EARTH ELEMENT PERMANENT MAGNET

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a permanent magnet in which its magnetic characteristic is not deteriorated for a long period of time by providing an Ni-P alloy layer on the surface of a sintered material which contains R (where R is at least one of rare earth elements including Y), Fe, B and specific weight ratio of special additive element.

CONSTITUTION: Nd rare earth element sintered magnet body in which its body contains 5W40wt.% R, 50W90wt.% Fe, 0.2W8wt.% B and 8wt.% or less additive element M (where M is at least one of Ni, Nb and Zn, etc.) is used, and an Ni-P alloy layer is formed on its surface. A corrosion resistance alloy layer mainly contains Ni and P, and formed of an amorphous phase in which the P is solid-dissolved in the Ni in an oversaturation or a fine mixed phase of nickel and nickel phosphide phase, such as Ni<sub>3</sub>P, etc. If the amounts of the R and the B are less than predetermined amounts, its coercive force decreases, while if they are more than the predetermined amounts, its residual magnetic flux density decreases, thereby obtaining no magnetic characteristic. If the Fe is less than a predetermined amount, its magnetic characteristic is not obtained, while if it is more than the predetermined amount, its high coercive force is not obtained. If the element M exceeds a predetermined amount, its magnetic characteristic is deteriorated. Thus, a permanent magnet in which its magnetic characteristic is not deteriorated for a long period of time is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-198305

⑫ Int. Cl. 4

H 01 F 7/02  
C 22 C 38/00  
H 01 F 1/04

識別記号

303

庁内整理番号

Z-8525-5E  
D-6813-4K  
H-7354-5E

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高耐食性希土類永久磁石

⑮ 特願 昭62-30997

⑯ 出願 昭62(1987)2月13日

⑰ 発明者 美濃輪 武久 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社  
武生工場内

⑱ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑲ 代理人 弁理士 山本 亮一 外1名

明細書

1. 発明の名称

高耐食性希土類永久磁石

2. 特許請求の範囲

1. R (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種) 5~40重量%、Fe 50~90重量%、B 0.2~8重量%および添加元素M (MはNi, Nb, Al, Ti, Zr, Cr, V, Mn, Mo, Si, Sn, CuおよびZnから選ばれる少なくとも一種) 8重量%以下からなる焼結磁石体表面にNi-Pの合金層を有する高耐食性希土類永久磁石。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高耐食性の希土類永久磁石に関し、特には焼結磁石体表面に均一な耐食性合金層を有する希土類・鉄・ボロン系永久磁石の提供を目的とするものである。

(従来の技術)

希土類永久磁石はすぐれた磁気特性と経済性のため電気・電子機器の分野で多用されており、近年ますますその高性能化が要求されている。これらのうちNd系希土類永久磁石は、従来のSm系希土類永久磁石と比べて主要元素であるNdがSmより豊富に存在すること、Coを多量に使用しないことから原材料費が安価であり、磁気特性もSm系希土類永久磁石をはるかにしのぐ極めて秀れた永久磁石材料であるため、従来Sm系希土類磁石が使用してきた小型磁気回路はこれによって代替されるだけではなく、コスト面からハードエライトあるいは電磁石が使われていた分野にも広く応用されようとしている。しかしこの材料は湿度を帯びた空気中で極めて短時間のうちに容易に酸化するという欠点を有している。この酸化は磁石表面上に酸化物が生成するだけでなく、表面から内部へ結晶粒界に沿って腐蝕が進行し、いわゆる粒界腐蝕の現象を生じるが、これはNd磁石の粒界に非常に活性なNdリッチ相が存在するためである。粒界の腐蝕は極めて大きな磁気特

性の劣化を引き起し、もし実用時に腐蝕が進行すれば、磁石を組み込んだ機器の性能を低下させ、機器周辺を汚染させる等の問題が生じる。

このようなNd磁石の欠点を克服するため各種の表面処理方法が提案されているが、いずれの方法も耐食性表面処理として完全なものではない。例えばスプレーまたは電着塗装による樹脂塗膜では、樹脂の吸湿性のために錆が発生し、真空蒸着、イオンスパッタリング、イオンプレーティング等の気相メッキ法では、コストがかかりすぎ、また内穴、溝部へのコーティングができないなどの不利がある。

#### (発明の構成)

本発明者らはかかる従来の不利、欠点を解消すべく試験検討の結果、長時間にわたって磁気特性の劣化がなく、外観の美観性が保持できる永久磁石を得ることに成功し本発明に至った。すなわち、本発明はR (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種) 5～40重量%、Fe 50～90重量%、B 0.2～8重量%および添加元素M (Mは

電気メッキ法、無電解メッキ法によればよく、好ましい方法としては無電解メッキ法により焼結磁石体表面にNi-Pの合金層を析出させるのがよい。

この場合に用いる無電解電解液としては、金属塩として塩化ニッケル、硫酸ニッケル、次亜リン酸ニッケルのうち少なくとも1種を100g/l以下含有し、還元剤としてリン酸ナトリウムを100g/l以下、pH調整剤として水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基性化合物、無機酸、有機塩のうち少なくとも1種を150g/l以下含むものが好ましい。なおこの電解液には緩衝剤としてクエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等のオキシカルボン酸、あるいはほう酸、炭酸等の無機酸または有機塩、無機酸のナトリウム塩のうち少なくとも1種を150g以下、錯化剤としてクエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム、エチレングリコール、さらには有機酸(酢酸、グリコール酸、クエン酸、酒石酸等)のアルカリ塩、チオグリコール酸、アンモニア、ト

Ni、Nb、Al、Ti、Zr、Cr、V、Mn、Mo、Si、Sn、CuおよびZnから選ばれる少なくとも一種) B重量%以下からなる焼結磁石表面にNi-Pの合金層を有する高耐食性希土類永久磁石を要旨とするものである。

以下これについて詳しく説明すると、本発明におけるRとしてはYまたは希土類元素としてLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu、Ybなどが例示されるが、そのなかではCe、La、Nd、Pr、Dy、Tbの少なくとも1種を含むのが好ましい。

本発明はR 5～40重量%、Fe 50～90重量%、B 0.2～8重量%および添加元素M (MはNi、Nb、Al、Ti、Zr、Cr、V、Mn、Mo、Si、Sn、Cu、Znのうち少なくとも1種) B重量%以下を含有し、これにC、O、P、S等の工業的に不可避な微量不純物とを含有するNd系希土類焼結磁石体を使用し、この表面にNi-P合金層を設けるのであるが、この場合

リエタノールアミン、エチレンジアミン、グリシン、ビリジン、の少なくとも1種を100g/l含むほか促進剤、安定剤として10g/l以下の硫酸物、塩化物、フッ化物、界面活性剤をそれぞれ含有することができ、この水溶液はpH 3～13の範囲で用い、メッキ時の浴温は20～100℃の範囲である。

前記磁石体をメッキ液に浸漬する方法は、バーレル法または引っ掛け治具法のいずれでもよく、焼結磁石体の寸法および形状によって適当に選択される。

本発明によって焼結磁石体表面に形成される耐食性合金層は、NiとPを主成分とし、PがNi中に過飽和に固溶したアモルファス相、あるいはニッケルとNi、P等のリン化ニッケル相との微細混合相からなるものでこの層中のPの割合は1～14重量%が好ましい。

Niのみの無電解メッキ膜では、ピンホールが多いか、あるいは下地との密着性が悪いため、耐食性が劣り、使用できない。またNi-Bあるいは

特開昭63-198305(3)

は Ni - N の合金被膜も、ピンホールが多く密着性が悪いため充分な耐食性が得られない。

合金層の厚みは、1～30  $\mu$ m、好ましくは5～20  $\mu$ m が適当であり、30  $\mu$ m 以上はメッキに要する時間および薬剤量が多大で費用がかかりすぎるため実用的でない。また均一な合金層であれば、1  $\mu$ m 程度でも実用上使用できる。

本発明による合金層はメッキ後熱処理することによって耐食性、密着力、耐摩耗性を向上させることができる。その温度範囲は100～500℃で時間は10分間～数時間である。

次に本発明による R - Fe - B を必須元素とする永久磁石の構成成分についてその限定理由を述べる。本発明に用いられる永久磁石中の主成分として含まれる R の量が、5 重量% 以下では  $\alpha$  鉄の析出量が多すぎると高保磁力が得られず、また 40 重量% を越えると、希土類を含有する非磁性相が多くなりすぎて残留磁束密度が低下し、磁石特性が得られない。したがって主成分としての R の量は 5～40 重量% とするものである。

ギー積で 20 MGoe 以上 50 MGoe まであり、20 MGoe 以下は特性不良品であり、わざわざ表面処理するにはあたらぬ。

つぎに本発明による実施例をあげる。

実施例 1

A が雰囲気の高周波溶解により重量比で、3.2 Nd - 1.2 B - 66.8 Fe なる組成の鉄塊を作製した。

このインゴットをショウクラッシャーで粗粉碎し、さらに N<sub>2</sub> ガスによるジェットミルで微粉碎を行って、平均粒径が 3.5  $\mu$ m の微粉末を得た。

次にこの微粉末を、100000e の磁界が印加された金型内に充填し、0.8t/cm<sup>2</sup> の圧力で成形した。ついで真空中 1100℃ で 2 時間焼結し、さらに 550℃ で 1 時間時効処理を施して永久磁石とした。得られた永久磁石から外径 30 mm、内径 10 mm、高さ 2 mm の円筒形試験片を切り出した。異方性の方向は高さ方向である。

この試験片をトリクロロエチレンで洗浄した後、NaOH 50 g/l、40℃ の水溶液に

B は 0.2 重量% 以下では保磁力が得られず、8 重量% 以上では B を含有する非磁性相が多くなりすぎて残留磁束密度が低下し、磁石特性が得られない。よって B の量は 0.2 ～ 8 重量% とするものである。

Fe は 50 重量% 以下では残留磁束密度が低くて磁石特性が得られず、90 重量% 以上では  $\alpha$  鉄の析出量が多すぎて高保磁力が得られない。よって Fe の量は 50 ～ 90 重量% とするものである。

なお、前記必須元素と置換可能な添加元素 M は磁気特性の改善あるいは、コスト低減のために添加することができるのあって、その量は磁気特性の温度変化を改善することから単独あるいは 2 種類以上の合計で 8 重量% 以下である。しかしいずれの元素も、上記の量を越えて添加すると磁気特性が劣化するので避けるべきである。

本発明の永久磁石は、結晶質の合金粉末を磁場中プレスで異方性化した後、焼結して得られる焼結異方性永久磁石で、その磁気特性は最大エネル

15 分間浸漬してアルカリ脱脂した後水洗し、硫酸 50 ml/l とフッ化水素酸 25 ml/l の混酸中で 4.5 秒間酸洗いしてから水洗した。これを硫酸ニッケル 2.1 g/l、次亜リン酸ナトリウム 2.5 g/l、クエン酸ナトリウム 2.0 g/l、硫酸鉛 0.1 g/l を含む水溶液中に 90℃ で 3 分、12 分、25 分、40 分浸漬して、Ni - P の合金層をそれぞれ 1, 5, 10, 15  $\mu$ m の厚さに被覆した。メッキ後、水洗して 150℃ で 30 分間熱処理した。

各試験片を 60℃、95% 湿度の試験槽中に 600 時間保持した後、外観を観察して、耐食性を評価した。また耐食試験前後の磁気特性も測定した。

実施例と比較のため、切り出し後表面処理を行っていない同一寸法の試験片 A と、Ni を無電解析出させた同一寸法の試験片 B についても同じ耐食試験を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

	合金層 の厚み $\mu$	試験後の 外観結果	磁気特性の変化					
			試験前			試験後		
			Br (KG)	iHc (kOe)	(BH) m (MGoe)	Br	iHc	(BH) m
サンプル No. 1	NI-P 1	ピンホール 少數	12.4	11.0	33.0	11.5	9.0	28.0
サンプル No. 2	NI-P 5	ピンホール 4ヶ所	12.3	12.0	33.5	12.1	11.0	33.0
サンプル No. 3	NI-P 10	全く変化なし	12.3	11.8	34.0	12.2	10.9	33.2
サンプル No. 4	NI-P 15	全く変化なし	12.5	12.3	33.8	12.6	12.2	33.5
比較例 A	0	全面赤錆発生	12.5	13.0	35.0	7.5	1.0	4.0
比較例 B	NI 1	全面赤錆発生	12.4	12.2	34.8	7.8	1.8	5.2

試験条件 60℃、95%湿度、600時間

## 実施例 2

A r 霧囲気の高周波溶解により重量比で、33 N D - 1.0 B 6 5 F e - 0.5 A 1 - 0.5 N dなる組成の鉄塊を作製した。

このインゴットをショウクラッシャーで粗粉碎し、さらにN<sub>2</sub>ガスによるジェットミルで微粉碎を行って、平均粒径が3μmの微粉末を得た。

次にこの微粉末を、100000eの磁界が印加された金型内に充填し、1.2t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。ついで真空中1100℃で2時間焼結し、さらに550℃で1時間時効処理を施して永久磁石とした。得られた永久磁石から外径30mm、内径6mm、高さ15mmの円筒形試験片を切り出した。異方性の方向は高さ方向である。

この試験片5, 6, 7および8をトリクロロエチレンで洗浄した後、NaOH 50g/l、40℃の水溶液に15分間浸漬してアルカリ脱脂した後水洗し、硫酸50mll/lとフッ化水素酸25mll/lの混酸中で30秒間酸洗いしてから水洗した。これを硫酸ニッケル25g/l、次亜

リン酸ナトリウム23g/l、乳酸10g/l、クエン酸ナトリウム10g/l、プロピオノ酸3g/l、塩化鉛0.1g/lを含む水溶液中に90℃で3分、12分、25分、40分時間浸漬して、NI-Pの合金層をそれぞれ1, 5, 10, 15μmの厚さに被覆した。メッキ後、水洗して150℃で30分間熱処理した。

各試験片を60℃、95%湿度の試験槽中に600時間保持した後、外観を観察して、耐食性を評価した。また耐食試験前後の磁気特性も測定した。

実施例と比較のため、切り出し後表面処理を行っていない同一寸法の試験片Cと、NIを無電解析出させた同一寸法の試験片Dについても同じ耐食試験を行った。結果を表2に示す。

表 2

	合金層 の厚み μm	試験後の 外観結果	磁気特性の変化					
			試験前			試験後		
			Br (KG)	IrHc (kOe)	(BH) <sub>m</sub> (MGoe)	Br	IrHc	(BH) <sub>m</sub>
サンプル No. 5	NI-P 1	ピンホール 少數	11.8	16.5	33.0	10.2	10.5	28.0
サンプル No. 6	NI-P 5	ピンホール 2ヶ所	11.6	15.8	32.5	11.5	14.0	32.0
サンプル No. 7	NI-P 10	全く変化なし	11.9	17.0	33.5	11.9	16.8	33.2
サンプル No. 8	NI-P 15	全く変化なし	12.0	18.0	33.1	11.9	15.8	33.0
比較例 C	0	全面赤錆発生	12.0	17.2	33.2	8.4	2.2	5.5
比較例 D	NI-B 5	全面赤錆発生	11.7	16.5	32.0	7.2	3.8	6.7

試験条件 60℃, 95% 濕度, 600時間

## 実施例 3

Ar雰囲気の高周波溶解により重量比で、20Nd-5Pr-3Ce-3La-2Tb-64Fe-0.5Ti-0.5Cu-0.5Znなる組成の鉄塊を作製した。

このインゴットをショウクラッシャーで粗粉碎し、さらしてN<sub>2</sub>ガスによるジュットシリで微粉碎を行ない、平均粒径が3.3 μmの微粉碎を得た。

次に微粉末を、100000eの磁界が印加された金型内に充填し、1.2t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。そのうち真空中で1090℃で2時間焼結し、さらに550℃で時効処理を1時間施して永久磁石とした。

得られた磁石から外径30φ×内径10φ×1.0mmの試験片を切り出した。異方性の方向は1mmの方向である。

この試験片9、10および11をトリクロロエチレンにてナトリウム20g/l、洗浄した後、水酸化ナトリウム20g/l、炭酸ナトリウム20g/l

、オルソケイ酸ナトリウム50g/lの混合アルカリ水溶液中に15分間浸漬してアルカリ脱脂した後水洗し、硫酸20mM/l、過酸化水素10mM/l、硫酸10mM/l、の混酸中で30秒間酸洗いしたあと水洗した。これを硫酸ニッケル25g/l、次亜リン酸ナトリウム20g/l、クエン酸ナトリウム60g/l、塩化アンモニウム20g/l、ほう酸35g/lを含む90℃に加熱された水溶液中に12分、25分、40分時間浸漬して、Ni-Pの合金層を5-μm、10μm、15μmの厚さに被覆した。メッキ後、水洗し150℃で30分間熱処理した。

これらの試験片を60℃で95%湿度の試験槽中に600時間保持した後、外観を観察して耐食性を評価した。

また耐食試験片前後の磁気特性を測定した。実施例と比較のために、切り出し後表面処理を行っていない同一寸法の試験片Eと、Ni-Nを無電解析出させた同一寸法の試験片Fも同じ耐食試験を行った。結果を表3に示す。

表 3

	合 金 層 の 厚 み ミ ム	試 験 後 の 外 観 結 果	磁 氣 特 性 の 变 化					
			試 験 前			試 験 後		
			B r (KG)	i H c (kOe)	(B H) a (MG Oe)	B r	i H c	(B H) a
サンプル No. 9	Ni-P 5	ビンホール 1 個	11.0	11.0	30.0	10.8	10.9	29.9
サンプル No. 10	Ni-P 10	全く変化なし	11.2	12.0	31.0	11.0	12.0	30.8
サンプル No. 11	Ni-P 15	全く変化なし	10.8	11.2	29.5	10.9	11.3	29.8
比較例 E	なし	全面赤緑発生	10.9	11.5	28.8	8.0	1.8	4.0
比較例 F	Ni-N 5	全面赤緑発生	10.9	11.7	30.1	6.6	2.6	5.4

試験条件 60℃, 95% 湿度, 600時間

## 手 続 程 程

昭和62年 3月31日

特許庁長官 黒田 明雄 殿



1. 事件の表示

昭和62年特許願第 30997号

2. 発明の名称

高耐食性希土類永久磁石

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206)信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒103東京都中央区日本橋本町4丁目4番11号  
永井ビル [電話 東京(270)0858]

氏名 弁理士 (6282) 山 本 亮 一

住所 〒103東京都中央区日本橋本町4丁目4番11号  
永井ビル [電話 東京(270)0858]

氏名 弁理士 (9373) 荒 井 雄 司



5. 補正命令の日付

「自 発」 特許庁

6. 補正の対象

明細書 62.4.1

方 案

7. 補正の内容

方 案

1) 明細書第5頁第8行の「リン酸ナトリウム」を  
「次亜リン酸ナトリウム」と補正する。2) 明細書第12頁第3行の「N D - 1.0 B 6 5  
F e - 0.5 A 1 - 0.5 N d J」を「N d - 1.0 B -  
6 5 F e - 0.5 A 1 - 0.5 N b J」と補正する。